

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-210946

(P2004-210946A)

(43) 公開日 平成16年7月29日(2004.7.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08G 73/10

C09D 179/08

F 1

C08G 73/10

C09D 179/08

テーマコード(参考)

4J038

4J043

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-381994(P2002-381994)

(22) 出願日 平成14年12月27日(2002.12.27)

(71) 出願人 391059399

株式会社アイ. エス. テイ

滋賀県大津市一里山5丁目13番13号

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

(72) 発明者 森内 幸司

滋賀県大津市一里山5丁目13番13号

株式会社アイ. エス. テイ内

(72) 発明者 米虫 治美

滋賀県大津市一里山5丁目13番13号

株式会社アイ. エス. テイ内

(72) 発明者 菊地 雅彦

滋賀県大津市一里山5丁目13番13号

株式会社アイ. エス. テイ内

最終頁に続く

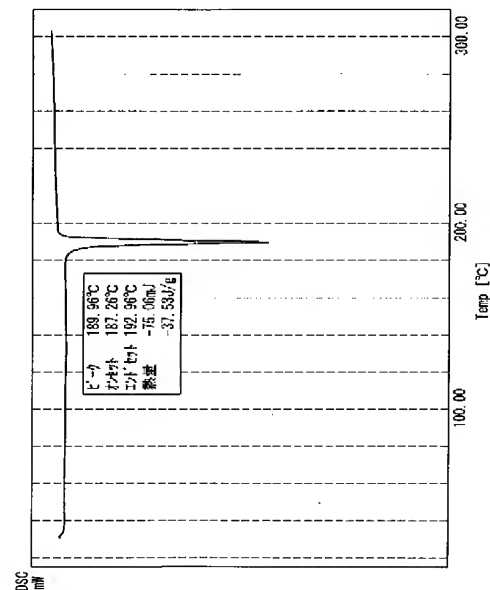
(54) 【発明の名称】 ポリイミド前駆体液及びポリイミド被膜

(57) 【要約】

【課題】 光ファイバー、耐熱性被膜等に有用な本質的に無色透明なポリイミド被膜又はフィルムを提供する。

【解決手段】 アミン成分が、置換芳香族ジアミン（ビス〔4-アミノフェニル〕スルホン（4, 4-DDS）を主成分として含み、酸成分が、芳香族テトラカルボン酸無水物（ビフェニルテトラカルボン酸無水物（BPDA）及び2, 2-ビス〔4-（ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン酸二無水物（BPADA）を主成分として含み、極性有機溶媒中で反応させて得られるポリイミド前駆体液とする。これにより、透明性を高く維持し、かつ強靱性の高いポリイミド被膜とこれに用いるポリイミド前駆体液を提供できる。

【選択図】 図1



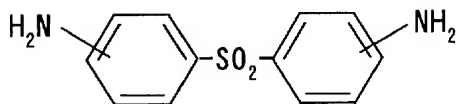
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アミン成分が、下記化学式（A）で示される置換芳香族ジアミン（ビス〔置換ーアミノフェニル〕スルホン（置換ーD D S）を主成分として含み、  
 酸成分が、下記化学式（B）で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物（ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（B P D A）及び下記化学式（C）で示される2，2ービス〔4ー（ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン酸二無水物（B P A D A）を主成分として含み、  
 極性有機溶媒中で反応させて得られるポリイミド前駆体液。

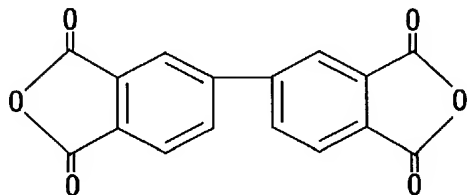
## 【化 1】

10



(A)

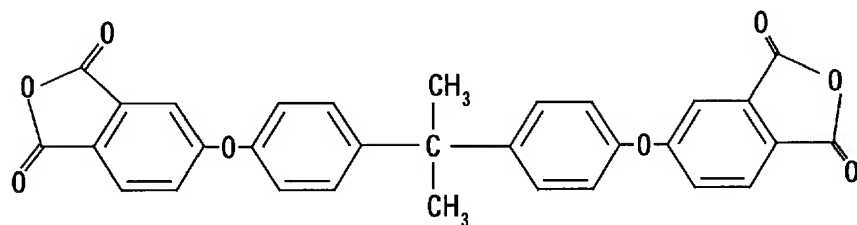
## 【化 2】



(B)

20

## 【化 3】



30

## 【請求項 2】

前記化学式（C）で示されるB P A D Aが、示差走査熱量計（D S C）による融点吸熱ピーク温度が186℃以上である請求項1に記載のポリイミド前駆体液。

## 【請求項 3】

前記化学式（C）で示されるB P A D Aが、融点オンセット吸熱温度未満では実質的に吸熱も発熱もない請求項1又は2に記載のポリイミド前駆体液。

## 【請求項 4】

前記化学式（B）で示されるB P D A及び前記化学式（C）で示されるB P A D Aの配合割合が、モル比でB P D A：B P A D A＝9：1～5：5の範囲である請求項1～3のいずれかに記載のポリイミド前駆体液。

40

## 【請求項 5】

請求項1～4のいずれかに記載のポリイミド前駆体液をイミド転化させたポリイミド被膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、本質的に無色透明なポリイミド前駆体及びポリイミド被膜（フィルム及びシートを含む）に関する。更に詳しくは、本発明は、光ファイバー、液晶表示面の基板や保護

50

シート等に有用な本質的に無色透明なポリイミド被膜、および耐熱性被膜のために有用な本質的に無色透明なポリイミドフィルムなどに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

ポリイミド被膜およびフィルムは、熱安定性および良好な電氣的、機械的特性が必要であったり望ましいと考えられる多くの様々な製品用途において使用されている。この他に良好な透明特性を有するポリイミド被膜およびフィルムは、液晶ディスプレイ装置、光ファイバーケーブル被膜、導波管および太陽電池用保護被膜等においてフィルムとして広範囲に用いられてきた。こうしたポリイミド被膜およびフィルムは良好な透明性を有するが、膜生成に至る過酷な熱履歴の結果として、黄色または褐色に着色されることが多い。この着色は、着色が視野を暗くし、液晶ディスプレイ装置の機能を損なう、そうした液晶用フィルムなどの用途において問題があった。

10

#### 【0003】

前記した問題に対応して、低い着色度および高い透明性を示す種々のポリイミド被膜およびフィルムが開発されてきた。こうした先行技術の被膜およびフィルムの開発は、透明ポリイミドフィルムの着色原因に的を絞った一連の研究により導かれてきた。これらの研究は、ポリイミドの着色が、ポリイミド用出発原料として用いるために選択される芳香族テトラカルボン酸二無水物およびジアミノ化合物のタイプに大きく依存することを報告している。特に、これらの研究は、メタ位にアミノ基を有する芳香族ジアミンがジアミノ化合物として特に有効であり、これとピフェニルテトラカルボン酸二無水物との混合物が無色透明のポリイミドの生成に導くことができることを提案している（下記特許文献1）。

20

#### 【0004】

また、こうした先行技術の被膜およびフィルムの開発は、より高い生成温度または重合温度が、得られたポリイミドの着色度に悪影響を及ぼすというよく知られている原則によって導かれてきた。芳香族テトラカルボン酸二無水物およびジアミノ化合物を80℃以下の温度で重合してポリアミド酸溶液を生成させ、その後、ポリアミド酸を熱的または化学的手段によってイミド化するという方法によって実際にこれらの先行技術のポリアミドは製造される（下記特許文献1）。

#### 【0005】

しかし、前記特許文献1では80℃以下の温度で重合するため、重合速度が低く、生産コストが高いという問題があった。この問題を解決するため、ディーツは下記特許文献2により、生産コストの安いポリイミドを提案している。

30

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

米国特許第4,876,330号、1欄64行－2欄6行、8欄25－39行

#### 【0007】

##### 【特許文献2】

特開2000-313804号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

40

本発明は、前記ディーツの発明をさらに改善し、透明性を高く維持し、かつ強靱性の高いポリイミド被膜とこれに用いるポリイミド前駆体液を提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明のポリイミド前駆体液は、アミン成分が、下記化学式（A）で示される置換芳香族ジアミン（ビス〔置換－アミノフェニル〕スルホン（置換－D D S）を主成分として含み、

酸成分が、下記化学式（B）で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物（ピフェニルテトラカルボン酸二無水物（B P D A）及び下記化学式（C）で示される2,2-ビス〔4-（ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン酸二無水物（B P A D A）を主成分と

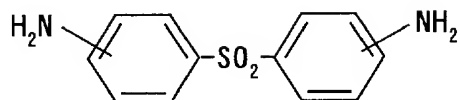
50

して含み、

極性有機溶媒中で反応させて得られることを特徴とする。

【0010】

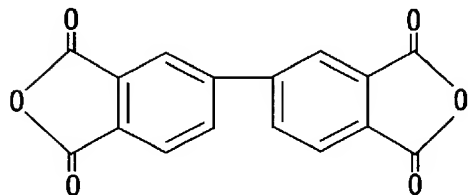
【化4】



(A)

【0011】

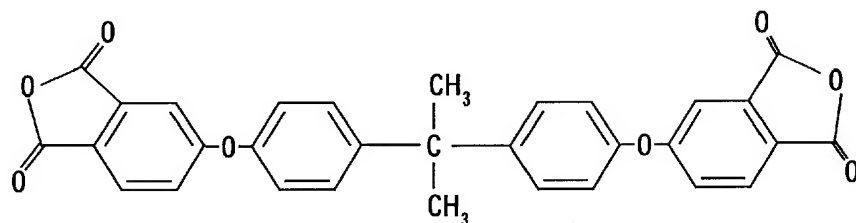
【化5】



(B)

【0012】

【化6】



【0013】

前記において、アミン成分及び酸成分の「主成分」とは、それぞれ80モル%以上、好ましくは90モル%以上をいう。

【0014】

次に本発明のポリイミド被膜は、前記ポリイミド前駆体液をイミド転化させたことを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明は、アミンの主成分が本質的に1成分であり、酸成分が本質的に2成分からなる。とくに酸成分として、前記化学式(C)で示されるBPADAを加えたことにより、透明性を高く維持したまま(透光率50%以上)で強靱性を高くした点に特徴がある。

【0016】

前記化学式(C)で示されるBPADAが、示差走査熱量計(DSC)による融点吸熱ピーク温度が186℃以上であり、さらに好ましくは187℃以上、さらに好ましくは188℃以上、とくに好ましくは189℃以上である。また、融点オンセット吸熱温度未満では実質的に吸熱も発熱もないことが好ましい。このようなBPADAを用いると、さらに透明性を高く維持できる。

【0017】

また、前記化学式(B)で示されるBPD A及び前記化学式(C)で示されるBPADAの配合割合が、モル比でBPD A : BPADA = 9 : 1 ~ 5 : 5の範囲であることが好ましい。この範囲であれば、透明性を高く維持したまま強靱性を高くできる。

【0018】

10

20

30

40

50

芳香族テトラカルボン酸二無水物の例には、ビフェニル二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、ジフェニルスルホン二無水物、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ジフェニルスルフィド二無水物、ジフェニルスルホキシド二無水物、オキシジフタル酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。しかし、他の官能基を導入すると、コストが高くなる傾向となる。とくにフッ素を導入すると製造コストは大幅に高くなる。この理由から、前記化学式(B)に示すビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)が好ましい。

#### 【0019】

本発明の芳香族ジアミンは、前記式(A)で示すビス「置換-アミノフェニル」スルホン(置換-DDS)である。メタ体であっても良いし、パラ体であっても良いが、好ましくはパラ体である。

#### 【0020】

好ましい実施形態は、本発明のポリアミド酸または被膜溶液は、極性有機溶媒中において90℃より低い温度で不活性雰囲気下において上述した芳香族テトラカルボン酸二無水物成分(2官能酸無水物成分ともいう)および芳香族ジアミンモノマー成分を反応または重合させることにより製造される。反応時間は6時間以上である。

#### 【0021】

当業者に対して明らかであるように、ポリアミド酸または被膜溶液を製造する場合、2官能酸無水物成分およびジアミンモノマー成分を可能な限り等モル比で反応させて重合度を上げることが好ましい。従って、二無水物/ジアミンのモル比を0.9~1.1/1.0、更に好ましくは1.00~1.04/1.0の範囲に維持することが好ましい。本発明のポリアミド酸溶液中のポリアミド酸の分子量は、好ましくは5,000~500,000、更に好ましくは15,000~1,000,000である。

#### 【0022】

本発明において有用な極性有機溶媒は、重合反応に対して不活性であり、モノマー成分を溶解することができると共に、熱イミド化中に分解しない溶媒である。こうした溶媒の例には、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランおよびジオキソランがあり、好ましい溶媒はN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)である。これらの溶媒を単独でまたは混合物としてあるいはトルエン、キシレン、すなわち芳香族炭化水素などの他の溶媒と混合して用いることができる。

#### 【0023】

反応混合物は、2官能酸無水物成分およびジアミンモノマー成分に加えて、得られるポリイミド被膜またはフィルムの透明性および薄い色特性に悪影響を及ぼさない加工助剤または流動補助剤(例えば、モダフロウ(MODAFLOW)(登録商標)流動補助剤)、酸化防止剤、染料、無機顔料(例えば、二酸化チタン、 $\text{TiO}_2$ )、および充填剤(例えば、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化エチレン/プロピレンコポリマー)などの添加剤を含有することもできる。

#### 【0024】

ポリアミド酸溶液の取り扱いを容易にするために、溶液中のポリアミド酸の濃度は、約10~30重量%、好ましくは約20~約25重量%の範囲であり、また溶液の粘度は約100~約50,000cpsの範囲であることが好ましい。

#### 【0025】

ポリアミド酸溶液を製造すると、それを光学的に有用な物品上にキャストまたは被覆することができる。本発明と共に用いることが考慮されている光学的に有用な物品には、液晶ディスプレイ、光ファイバーケーブル、導波管および太陽電池が挙げられるが、それらに限定されない。

#### 【0026】

極性有機溶媒は、キャストまたは被覆工程が完了すると、ポリアミド酸溶液から除去され、ポリアミド酸は化学的にまたは熱的にイミド化されてポリイミドになる。

10

20

30

40

50

## 【0027】

好ましい実施形態において、約500～約25,000cpsの範囲の粘度を有する20～25重量%ポリアミド酸溶液は、ガラス板またはステンレス鋼板などの上に規定された厚さでキャストされる。極性溶媒の除去およびポリアミド酸のイミド化は、その後、逐次にまたは同時に行われる。更に好ましい実施形態において、ポリアミド酸溶液は、対象物表面上にキャストされ、80～120℃の温度で30～120分にわたり乾燥されて、フィルムを形成する。次に、温度を200℃に上げ、この温度を10～180分にわたり維持する。その後、温度を250～300℃に上げ、この温度を30～120分にわたり維持して、フィルムをイミド化してポリイミドフィルムにする。

## 【0028】

あるいは、イミドを化学的イミド化法によって閉環することができる。好ましい実施形態において、無水酢酸および第三アミンは、閉環用の触媒として用いられる。更に好ましい実施形態において、メタンスルホン酸などの強酸が触媒として用いられ、共沸水はトルエンなどの共溶媒を用いることにより除去される。

10

## 【0029】

もう一つの好ましい実施形態において、本発明のポリアミド酸溶液は、光ファイバーに塗料として塗布される。特に、光ファイバーは塗布装置に通され、約500～2500cpsの範囲の粘度を有する20～25重量%ポリアミド酸溶液は、ファイバーの長さによって塗布される。その後、極性触媒の除去およびポリアミド酸のイミド化は、好ましくは、被覆された光ファイバーを120℃～300℃の温度ゾーンでオープンに0.3メートル/分(m/min)～9.3～12.4m/minの速度で通すことにより行われる。

20

## 【0030】

得られるポリイミドフィルムまたは被膜は本質的に無色透明である。好ましい実施形態において、フィルムまたは被膜は、厚さ50±10マイクロメートル(μm)のフィルムまたは被膜に対して420ナノメートル(nm)の光を照射したとき、少なくとも50%の透過率を示す。

## 【0031】

## 【実施例】

本発明を以下の実施例を用いて具体的に説明する。

30

## (融点の測定)

島津製作所製の示差走査熱量計DSC-60を使用して、融点を測定した。

## (透過率の測定)

島津製作所製の分光光度計UV-2550を使用して、420nmの透過率を測定した。

## (強靱性の測定)

フィルムを指で折りたたみ、さらに爪で強くこすって折り目をしっかりと作り、開いて平らにし、再度爪で強くこすって折り目をしっかりと作る試験を10回繰り返した。この試験でひび割れ又は破れができたものは×、できなかったものは○とした。

## 【0032】

## (実施例1)

## (a) ポリイミド前駆体溶液の合成

500mLの3つ口フラスコに、ポリテトラフルオロエチレン製の攪拌羽を取り付けた攪拌棒と窒素ガス導入管を取り付けて重合容器とした。芳香族ジアミンとして、前記化学式(A)の4,4-DDS(和歌山精化工業製、商品名"セイカキューア-S"で販売されている4,4'-ジアニノジフェニルスルホン)を36.305g(0.102mol)添加し、常温の窒素雰囲気下で20分間攪拌した。

40

## 【0033】

4,4-DDSが完全に溶解後、芳香族テトラカルボン酸(無水物として、前記化学式(C)のBPADA(中国、上海市に存在する合成樹脂研究所製、商品名"BPADA")を22.84g(0.044mol)、及び前記化学式(B)のBPD(三菱化学製、商品名"BPD")を30.13g(0.103mol)添加し、室温で30分間反応

50

させた。

【0034】

前記BPADAは、図1に示すように示差走査熱量計(DSC)による融点吸熱ピーク温度が189.96℃であり、かつ融点オンセット吸熱温度(187.26℃)未満では実質的に吸熱も発熱も存在しなかった。これは、透明性に悪影響を与える低温領域の不純物が極めて少ないか全く無いことを意味している。

【0035】

さらに、40℃で6時間反応後、ジアミンに対してモル比0.03にあたる1.29g(4.4mmol)のBPADAを添加し、12時間反応させ、固形分が28質量%、粘度12,700センチポイズの透明なポリイミド前駆体溶液を得た。

10

(b) ポリイミドフィルムの製造：

ポリアミド酸溶液をデシケータに入れ、その中で10mmHgの圧力で1時間にわたり保持して、溶液のガス抜きを行った。その後、ガス抜きされた溶液を剥離被覆されたガラス板上にキャストして、50±10マイクロメートル(μm)のフィルム厚さとした。調整用間隙を有する引落としバーを介してキャストフィルムの幅方向の厚みを均一にした。その後、キャストされたガラス板をオープンに入れ、フィルムを80℃で45分、次に120℃で30分、その次に150℃で30分、その後300℃で30分間イミド化反応をさせて硬化させた。その後、ガラス板をオープンから取り出し、室温に冷やし、フィルムをガラス板から剥離した。その後、透過率と強靱性を測定した。その結果を表1に記載する。

【0036】

20

【表1】

実験番号	モノマー	2官能酸無水物のモル比	膜厚(μm)	透過率(%)	強靱性
1 (比較例)	4,4-DDS//BPDA	100	46	67.8	×
2	4,4-DDS//BPDA/BPADA	90/10	52	65.6	○
3	4,4-DDS//BPDA/BPADA	80/20	49	68.7	○
4	4,4-DDS//BPDA/BPADA	70/30	53	67.0	○
5	4,4-DDS//BPDA/BPADA	60/40	51	66.1	○
6	4,4-DDS//BPDA/BPADA	50/50	48	69.8	○

30

【0037】

表1から明らかなおと、本発明のポリイミドフィルムは、芳香族2官能酸無水物としてBPADAを含むことにより、透過率を高く維持したまま、強靱性を高めることができた。

40

【0038】

【発明の効果】

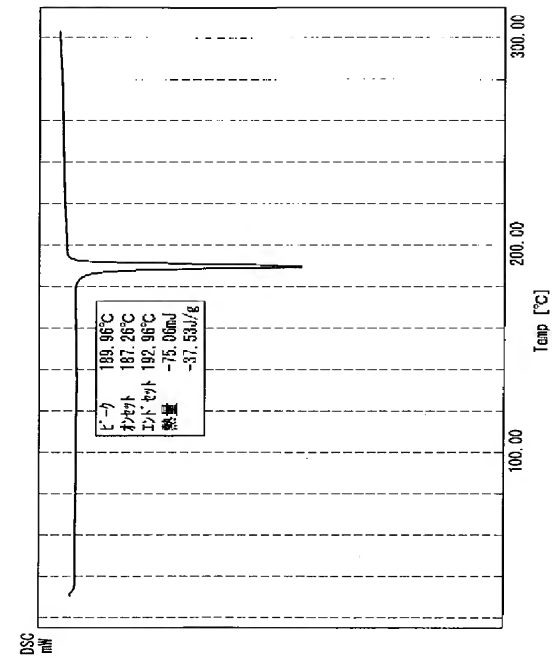
以上説明したとおり、本発明は、透明性を高く維持し、かつ強靱性の高いポリイミド被膜とこれに用いるポリイミド前駆体液を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で用いたBPADAの示差走査熱量計(DSC)による熱分析データ。

50

【図 1】





---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J038 DJ021 DJ031 GA02 GA09 GA13 NA14 NA19  
4J043 PA01 PA08 QB15 QB26 QB33 RA05 RA35 SA06 SB01 SB02  
TA22 TB02 TB03 UA131 UA132 UA152 UB022 UB132 UB301 VA012  
VA021 VA052 VA061 XA13 XA16 XA19 YA06 ZA51 ZA52 ZB03  
ZB11 ZB23